

PATENT
3811-0127P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: LEE et al. Conf.: 5413
Appl. No.: 10/685,454 Group: Unknown
Filed: October 16, 2003 Examiner: Unknown
For: SILOXANE-BASED RESIN AND METHOD OF FORMING
AN INSULATING FILM BETWEEN INTERCONNECT
LAYERS OF A SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE
SAME

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 15, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
Korea	10-2002-0066819	October 31, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Joseph A. Kolasch, #22,463

JTE/JAK/jeb
3811-0127P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

LEE et al.

10/685,454

3811-0127P, Filed 10/14/03

Birch Stewart Kolasch
+ Birch, LLP

703-205-8000



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0066819
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 10월 31일
Date of Application OCT 31, 2002

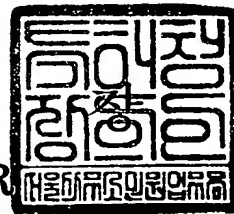
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 09 월 05 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.10.31
【발명의 명칭】	실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막의 형성방법
【발명의 영문명칭】	Siloxane-based resin and method for forming an insulating thin film between interconnect layers in a semiconductor device by using the same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이진규
【성명의 영문표기】	LEE, Jin Gyu
【주민등록번호】	640103-2785416
【우편번호】	151-818
【주소】	서울특별시 관악구 봉천7동 244-2(20/1) 교수아파트 가동 204호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류이열
【성명의 영문표기】	LYU, Yi Yeol
【주민등록번호】	660415-1143119
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 110-304
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

이지훈

【성명의 영문표기】

LEE, Ji Hun

【주민등록번호】

740130-1057913

【우편번호】

463-718

【주소】

경기도 성남시 분당구 금곡동 청솔마을 성원아파트 709-401

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

김학제 (인) 대리인

문혜정 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

5 면 5,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

5 항 269,000 원

【합계】

303,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 환형 실록산 화합물, 3개의 가수분해 가능한 작용기를 가진 실란 화합물, 및 3개의 가수분해 가능한 작용기 및 1개의 열분해 가능한 작용기를 가진 실란 화합물을 유기용매 중에서 축매와 물의 존재 하에 가수분해 및 축중합시켜 제조된 실록산계 수지, 및 상기 실록산계 수지를 이용하여 저유전성 반도체 층간 절연막을 형성하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 실록산계 수지를 이용하면 기계적 물성이 우수한 저유전율의 절연막을 용이하게 형성할 수 있다.

【색인어】

실록산계 수지, 환형 실록산 화합물, 실란 화합물, 반도체, 절연막, 저유전율

【명세서】

【발명의 명칭】

실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막의 형성방법{Siloxane-based resin and method for forming an insulating thin film between interconnect layers in a semiconductor device by using the same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 실록산계 수지 및 이를 이용한 반도체 층간 절연막의 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 환형 실록산 화합물, 3개의 가수분해 가능한 작용기를 가진 실란 화합물, 및 3개의 가수분해 가능한 작용기 및 1개의 열분해 가능한 작용기를 가진 실란 화합물을 유기용매 중에서 축매와 물의 존재 하에 가수분해 및 축중합시켜 제조된 실록산계 수지, 및 상기 실록산계 수지를 이용하여 기계적 물성이 향상된 저유전성 반도체 층간 절연막을 형성하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 반도체의 집적도가 증가함에 따라 소자의 성능은 배선 속도에 의해 좌우되며, 배선에서의 저항과 용량(capacity)을 작게 하기 위해서는 층간 절연막의 축적용량을 낮추는 것이 요구된다. 이와 관련하여, 미국특허 제 3,615,272호, 제 4,399,266호 및 제 4,999,397호에서는 반도체 층간 절연막 형성을 위하여, 기존의 화학기상증착법(Chemical Vapor Deposition)에 사용되던 유전율 4.00의 SiO_2 대신에 SOD(Spin On Deposition)가 가능한 유전율 2.5~3.1 정도의 폴리실세

스퀴옥산 (polysilsesquioxane)을 사용한 예를 개시하고 있으며, 이 경우 우수한 평탄화 특성으로 인해 스핀코팅 방법을 적용하는 것이 가능하였다.

- <3> 상기 폴리실세스퀴옥산 및 이의 제조방법은 당해 기술분야에 이미 공지되어 있는데, 예를 들면 미국특허 제 3,615,272호에는 벤젠술폰산 수화물의 가수분해 중간생성물 중에서 트리클로로실란을 가수분해하여 수지를 형성한 후, 그 수지를 물 또는 수성황산으로 세척함으로써, 근본적으로 완전히 축합된 폴리실세스퀴옥산 수지를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 미국특허 제 5,010,159호에는 아릴술폰산 수화물의 가수분해 중간생성물 중에서 하이드로실란을 가수분해하여 수지를 형성한 후, 그 수지를 중화제와 접촉시키는 단계를 포함하는 폴리실세스퀴옥산 수지의 제조방법이 개시되어 있다. 한편, 미국특허 제 6,232,424호에서는 모노머로서 테트라알콕시실란(tetraalkoxysilane), 유기실란(organosilane) 및 유기트리알콕시실란(organotrialkoxysilane)을 사용하여 물과 촉매를 이용 가수분해, 축합반응시켜 용액 안정성(solution stability)이 뛰어나고 잘 녹는 성질을 가진 실리콘 수지 조성물 및 이의 제조방법을 개시하였다. 미국특허 제 6,000,339호에서는 산소 플라즈마에 대한 저항성과 물성의 개선 및 두꺼운 박막형성을 위하여, 알콕시실란(alkoxysilane), 불소-함유 알콕시실란(fluorine-containing alkoxysilane) 및 알킬알콕시실란(alkylalkoxysilane) 중에 선택된 모노머와 티타늄(Ti) 또는 지르코늄(Zr) 알콕사이드(alkoxide) 화합물을 물과 촉매를 이용하여 반응시켜 제조된 실리카계(silica-based) 화합물을 개시하였다. 또한, 미국특허 제 5,853,808호에서는 박막내 SiO₂의 함량을 높이기 위하여 유기실란의 β-위치에 다른 원소 또는 반응성기가 치환된 화합물을 이용하여 제조한 실록산, 실세스퀴옥산계 폴리머 및 이를 이용한 박막 조성물을 개시하였다.

<4> 그러나, 이러한 폴리실세스퀴옥산 수지의 사용만으로는 고집적도 반도체 층간 절연막의 유전성을 낮추는데 충분치 않아, 보다 낮은 유전성을 달성할 수 있는 새로운 수지의 개발이 요구되고 있는 실정이다. 또한, 반도체 층간 절연막으로서 적절한 기계적 물성 및 열 안정성, 균열에 대한 저항성 등의 물성 향상도 요구되고 있음은 물론이다.

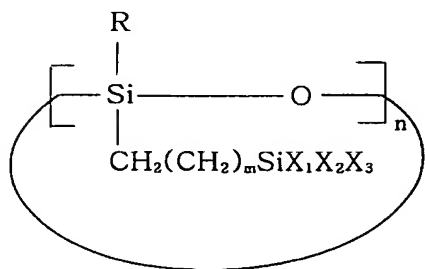
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<5> 이에, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 환형 실록산 화합물, 3개의 가수분해 가능한 작용기를 가진 실란 화합물, 및 3개의 가수분해 가능한 작용기 및 1개의 열분해 가능한 작용기를 가진 실란 화합물을 단위체로 사용하여 유전율이 매우 낮은 실록산계 삼원중합체를 제조하고, 상기 중합체와 선택적으로 기공형성제를 이용하여 기계적 물성이 우수한 저유전성 반도체 층간 절연막을 형성하는 방법을 제공함을 목적으로 한다.

<6> 즉, 본 발명의 한 측면은 단위체 (a)로서 하기 화학식 1의 구조를 갖는 환형 실록산 화합물, 단위체 (b)로서 하기 화학식 2의 구조를 갖는 실란 화합물, 및 단위체 (c)로서 하기 화학식 3의 구조를 갖는 실란 화합물을 유기용매 중에서 촉매와 물의 존재 하에 가수분해 및 축중합시켜 제조된 실록산계 수지에 관한 것이다:

<7> [화학식 1]

<8>



<9> 상기 화학식 1에서,

<10> R은 수소 원자, C₁₋₃의 알킬기, C₃₋₁₀의 환형알킬기, 또는 C₆₋₁₅의 아릴기이고;

<11> X₁, X₂ 및 X₃는 각각 독립적으로 수소 원자, C₁₋₃의 알킬기, C₁₋₁₀의 알콕시기, 또는 할로젠기로서, 이들 중 적어도 하나는 C₁₋₁₀의 알콕시기, 또는 할로젠기이며;

<12> m은 1~10의 정수이고;

<13> n은 3~8의 정수이며;

<14> [화학식 2]

<15> $R'SiX_1X_2X_3$

<16> 상기 화학식 2에서,

<17> R'은 수소 원자, C₁₋₃의 알킬기, C₃₋₁₀의 환형알킬기, 또는 C₆₋₁₅의 아릴기이고;

<18> X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀의 알콕시기, 또는 할로젠기이며;

<19> [화학식 3]

<20> $R''SiX_1X_2X_3$

<21> 상기 화학식 3에서,

<22> R''은 C₁₋₃의 불소-, 페닐- 또는 시아노기-함유 알킬기 또는 아릴기이고;

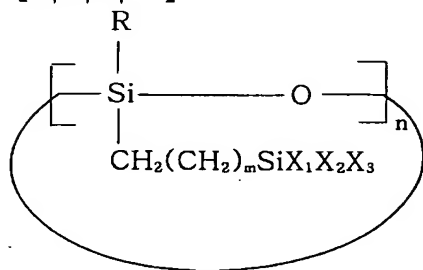
<23> X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀의 알콕시기, 또는 할로젠기이다.

- <24> 본 발명의 다른 측면은 상기 실록산계 수지를 선택적으로 기공형성제와 함께 유기용매에 용해시켜 실리콘 기판 위에 코팅한 후, 열경화시키는 단계를 포함하는 반도체 층간 절연막의 형성방법에 관한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <25> 이하, 본 발명의 실록산계 수지에 대하여 보다 상세히 설명하고자 한다.
- <26> 본 발명의 실록산계 수지는 환형 실록산 화합물, 3개의 가수분해 가능한 작용기를 가진 실란 화합물, 및 3개의 가수분해 가능한 작용기 및 1개의 열분해 가능한 작용기를 가진 실란 화합물 등 총 3종의 단위체를 유기용매 중에서 축매와 물의 존재 하에 가수분해 및 축중합시켜 제조된 삼원중합체임을 특징으로 한다.
- <27> 본 발명의 실록산계 수지 제조에 사용되는 환형 실록산계 단위체(이하, "단위체 (a)"라 함)는 산소 원자를 통해 규소 원자가 서로 연결된 환형 구조를 갖는 화합물로서, 말단에 가수분해 가능한 1개 이상의 작용기를 갖는 유기기가 포함되어 있으며, 하기 화학식 1로 표현될 수 있다:

<28> 【화학식 1】



- <29> 상기 화학식 1에서,
- <30> R은 수소 원자, C₁₋₃의 알킬기, C₃₋₁₀의 환형알킬기, 또는 C₆₋₁₅의 아릴기이고;

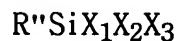
- <31> X_1 , X_2 및 X_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, C_{1-3} 의 알킬기, C_{1-10} 의 알콕시기, 또는 할로젠기로서, 이들 중 적어도 하나는 C_{1-10} 의 알콕시기, 또는 할로젠기이며;
- <32> m 은 1~10의 정수이고;
- <33> n 은 3~8의 정수이다.
- <34> 상기 단위체 (a)는 예를 들면, 금속촉매를 이용하여 규소원자에 치환되어 있는 비닐기를 하이드로실릴레이션시켜 제조된 것을 사용할 수 있다.
- <35> 본 발명의 실록산계 수지 제조에 사용되는 실란계 단위체는 i) 규소원자에 가수분해 가능한 작용기가 3개 치환되어 있는 구조의 실란 화합물(이하, "단위체 (b)"라 함), 및 ii) 열적으로 분해될 수 있는 작용기를 1개 가지고 있으며 나머지 작용기는 가수분해 가능한 작용기인 실란 화합물(이하, "단위체 (c)"이라 함)로서, 이들은 각기 하기 화학식 2와 화학식 3으로 표현가능하다:

<36> 【화학식 2】



- <37> 상기 화학식 2에서,
- <38> R' 은 수소 원자, C_{1-3} 의 알킬기, C_{3-10} 의 환형알킬기, 또는 C_{6-15} 의 아릴기이고;
- <39> X_1 , X_2 및 X_3 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 의 알콕시기, 또는 할로젠기이며;

<40> 【화학식 3】



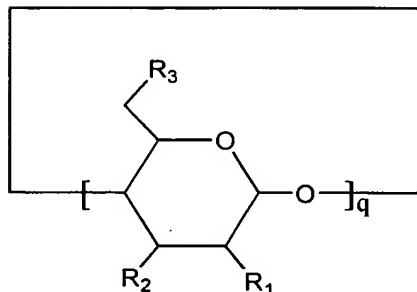
- <41> 상기 화학식 3에서,
- <42> R'' 은 C_{1-3} 의 불소-, 페닐- 또는 시아노기-함유 알킬기 또는 아릴기이고;

- <43> X_1 , X_2 및 X_3 은 각각 독립적으로 C_{1-10} 의 알콕시기, 또는 할로젠기이다.
- <44> 상기 화학식 2의 구조를 갖는 실란 화합물의 구체적인 예로는 메틸트리에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-n-프로폭시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리클로로실란, 페닐트리플루오로실란, 메틸트리클로로실란, 메틸트리브로모실란, 메틸트리플루오로실란, 트리에톡시실란, 트리메톡시실란, 트리클로로실란, 트리플루오로실란 등이 있으며, 상기 화학식 3의 구조를 갖는 실란 화합물의 구체적인 예로는 3,3,3-트리플루오로프로필 트리메톡시실란, 펜에틸트리메톡시 실란, 시아노에틸트리메톡시실란 등이 있다.
- <45> 본 발명의 실록산계 수지는 상기 단위체 (a), 단위체 (b) 및 단위체 (c)를 유기용매 중에서 축매와 물을 이용하여 가수분해 및 축중합반응시켜 얻을 수 있다.
- <46> 이러한 삼원 실록산계 수지의 제조 시, 각 단위체는 적어도 1몰% 이상 사용되며, 총 단위체의 몰수를 100으로 했을 때 상기 3종의 단위체들 간의 몰비가 (a):(b):(c) = 0.5~5 : 5~20 : 0.5~5인 것이 최종 삼원중합체의 기계적 물성 측면에서 바람직하다.
- <47> 본 발명의 실록산계 수지 제조에 사용되는 유기용매로는 방향족 탄화수소계 용매, 지방족 탄화수소계 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 아세테이트계 용매, 알코올계 용매, 실리콘 용매, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <48> 또한, 본 발명의 실록산계 수지 제조에 사용되는 축매의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니나, 염산, 질산, 벤젠술폰산, 옥살산, 포름산, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 트리에틸아민, 탄산수소나트륨, 및 피리딘 중에서 선택된 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- <49> 상기 축매는 총 단위체(단위체 (a) + 단위체 (b) + 단위체 (c)) 1몰에 대하여 10^{-8} 몰~ 10^{-1} 몰의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.

- <50> 본 발명의 실록산계 수지를 얻기 위한 가수분해반응 및 축중합반응에 사용되는 물의 양은 사용된 단위체(단위체 (a) + 단위체 (b) + 단위체 (c)) 1몰에 대하여 0.1몰~10몰의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다. 즉, 물:단위체의 몰비는 바람직하게는 0.1:1~10:1의 범위에 든다.
- <51> 본 발명에 있어서, 상기 가수분해반응 및 축중합반응은 0~200℃, 바람직하게는 50~110℃의 온도에서, 0.1~100시간 동안, 바람직하게는 3~48시간 동안 수행된다.
- <52> 이와 같이 제조된 본 발명의 실록산계 수지는 3,000~500,000, 바람직하게는 3,000~100,000의 중량평균분자량을 가지며, 제조된 수지 내 Si-OR 및/또는 Si-R로 표시되는 전체 말단기 중 Si-OR 함량은 10 몰% 이상인 것이 바람직하다(여기서, R은 수소 원자, C₁₋₃의 알킬기, C₃₋₁₀의 환형알킬기, 또는 C₆₋₁₅의 아릴기임). 이러한 본 발명의 실록산계 수지는 반도체 층간 절연막의 매트릭스 고분자로 사용될 수 있다.
- <53> 이하, 본 발명의 실록산계 수지를 이용한 반도체 층간 절연막의 형성방법에 대하여 상세히 설명하고자 한다.
- <54> 본 발명의 반도체 층간 절연막 형성방법은 상기 실록산계 수지를 유기용매에 용해시켜 실리콘 기판 위에 코팅하는 단계, 및 상기 코팅된 기판을 가열하여 실록산계 수지를 경화시키는 단계를 포함한다. 이때 상기 수지 용액은 기공형성제인 포로젠 용액과 혼합하여 사용될 수 있다. 본 발명에 사용가능한 포로젠으로는 대한민국 특허출원 제2001-15883호에 개시된 사이클로텍스트린 및 그 유도체를 예로 들 수 있다. 이들은 하기 화학식 4에 표시된 바와 같은 열적으로 불안정한 3차원 구조를 가지며, 적절한 온도에서 50Å 이하 수준으로 그 크기가 매우 작은 나노기공들을 대단히 균일한 분포로 형성할 수 있기 때문에, 이와 같은 포로젠을 본 발명의 실록

산계 수지와 함께 사용하면 수지 박막의 유전율을 낮추는 효과가 극대화되어, 전자소자인 반도체 재료에 포함되는 중간 절연막으로서 유용한 극 저유전상수 (2.50 이하)를 가지는 박막을 보다 더 용이하게 형성할 수 있다:

<55> 【화학식 4】



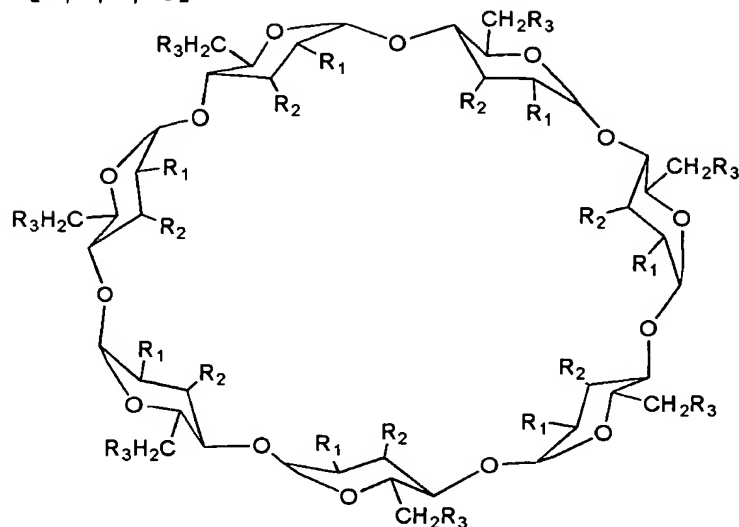
<56> 상기 화학식 4에서,

<57> q는 6~12의 정수이고;

<58> R₁, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 할로젠 원자, C₀~10의 아미노 또는 아지도기, C₃~20의 이미다졸 또는 피리딘기, C₁~10의 시아노기, C₂~10의 카보네이트기, C₁~10의 카바메이트기, 또는 -OR₄로 표시되는 작용기이며, 여기서 R₄는 수소 원자, C₂~30의 아실기, C₁~20의 알킬기, C₃~10의 알켄기, C₃~20의 알킨기, C₇~20의 토실기, C₁~10의 메실기, C₀~10의 포스포로스기, C₃~10의 시클로알킬기, C₆~30의 아릴기, C₁~20의 히드록시 알킬기, 카르복시기, C₁~20의 카르복시알킬기, 글루코실기, 말토실기 또는 Si_{r1r2r3}로 표시되는 규소(Si) 화합물로서, 여기서 r₁, r₂ 및 r₃는 각각 독립적으로 C₁~5의 알킬기, C₁~5의 알콕시기, 또는 C₆~20의 아릴기이다.

<59> 본 발명에서는, 이러한 사이클로텍스트린 유도체 중에서도 바람직하게는 하기 화학식 5로 표시되는 β-사이클로텍스트린 유도체가 사용되는데, 이 화합물은 크기가 13~17Å 정도인 제한된 3차원 구조를 가지는 물질이다:

<60> 【화학식 5】



<61> 상기 화학식 5에서,

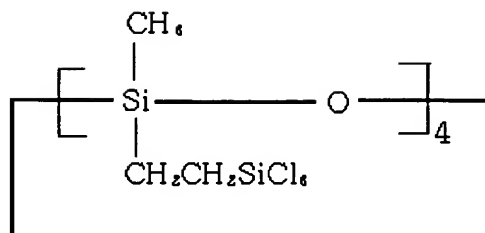
<62> R_1 , R_2 및 R_3 의 의미는 하기 화학식 4에서 정의된 바와 같다.

<63> 본 발명에 유용한 포로젠의 구체적인 예에는, 이들로 한정되는 것은 아니나, 헥사키스(2,3,6-트리-오-아세틸)-알파-사이클로덱스트린, 헵타키스(2,3,6-트리-오-아세틸)-베타-사이클로덱스트린, 옥타키스(2,3,6-트리-오-아세틸)-감마-사이클로덱스트린, 헥사키스(2,3,6-트리-오-메틸)-알파-사이클로덱스트린, 헵타키스(2,3,6-트리-오-메틸)-베타-사이클로덱스트린, 헥사키스(6-오-토실)-알파-사이클로덱스트린, 헥사키스(6-아미노-6-디옥시)-알파-사이클로덱스트린, 헵타키스(6-아미노-6-디옥시)-베타-사이클로덱스트린, 비스(6-아지도-6-디옥시)-베타-사이클로덱스트린, 헥사키스(2,3-오-아세틸-6-브로모-6-디옥시)-알파-사이클로덱스트린, 헵타키스(2,3-오-아세틸-6-브로모-6-디옥시)-베타-사이클로덱스트린, 모노(2-오-포스포릴)-알파-사이클로덱스트린, 모노(2-오-포스포릴)-베타-사이클로덱스트린, 헥사키스(6-디옥시-6-(1-이미다조일))-베타-사이클로덱스트린, 및 모노(2,(3)-오-카복시메틸)-알파-사이클로덱스트린이 포함된다.

- <64> 본 발명의 절연막 형성방법에서 실록산계 수지와 포로젠을 용해시키는데 사용되는 유기용매의 종류는 특별히 제한된 것은 아니나, 지방족 탄화수소계 용매; 아니졸(anisole), 메시틸렌(mesitylene), 크실렌(xylene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 메틸이소부틸케톤, 1-메틸-2-피롤리디논, 사이클로헥사논, 아세톤 등의 케톤계 용매; 테트라하이드로퓨란, 이소프로필에테르 등의 에테르계 용매; 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트 등의 아세테이트계 용매; 이소프로필 알코올, 부틸 알코올, 옥틸 알코올 등의 알코올계 용매; 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 등의 아미드계 용매; 실리콘계 용매; 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <65> 상기 유기용매는 실록산계 수지, 또는 실록산계 수지와 포로젠의 혼합물을 기판에 용이하게 도포하기에 충분한 양으로 사용되어야 하며, 수지 용액과 포로젠 용액 각각의 농도는 0.1~80 중량%, 바람직하게는 5~40 중량%이고, 수지 용액과 포로젠 용액의 혼합비(수지 용액:포로젠 용액)는 100: 0 내지 1: 99(v/v)인 것이 바람직하다.
- <66> 이와 같이 준비된 본 발명의 실록산계 수지 용액(또는 실록산계 수지 용액과 포로젠 용액의 혼합용액)을 기판에 도포하기 위한 방법은 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 분무 코팅(spray coating), 흐름 코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing) 등을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니며, 가장 바람직한 도포방법은 스핀 코팅이다. 특히, 스핀 코팅을 행하는 경우, 스핀의 속도는 1000~5000 rpm의 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다.
- <67> 도포가 완료되면 코팅된 기판으로부터 유기용매를 증발시켜 실록산계 수지막이 기판 상에 침착되게 한다. 이때, 증발 방법으로는 코팅된 기판을 주위 환경에 노출시키는 것과 같은 단순 공기 건조법, 또는 경화 공정의 초기 단계에서 진공을 적용하거나 100℃ 이하의 온도에서 약하게 가열하는 방법 등이 사용될 수 있다.

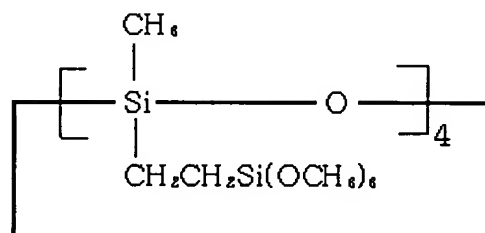
- <68> 유기용매를 증발시킨 후에는, 코팅된 기판을 1~150분 동안 150~600℃, 바람직하게는 200~500℃의 온도에서 열경화시켜 균열이 없는 불용성 피막을 형성시킨다. 균열이 없는 피막이란 1000배율의 광학현미경으로 관찰했을 때, 육안으로 볼 수 있는 임의의 균열이 관찰되지 않는 피막을 의미하며, 불용성 피막이란 상기 실록산계 수지 용액의 제조에 사용된 유기용매에 본질적으로 용해되지 않는 피막을 의미한다.
- <69> 상술한 본 발명의 방법에 따라 제조된 박막은 3.0 이하의 유전율, 바람직하게는 1.5~2.7의 유전율을 가지므로, 반도체 층간 절연막으로서 매우 유용하다.
- <70> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.
- <71> 제조예 1: 환형 실록산계 단위체의 합성
- <72> 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐사이클로테트라실록산 29.014mmol(10.0g)과 크실렌에 용해된 플래티늄(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착물 (platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex, solution in xylene) 0.164g을 플라스크에 투입한 후, 디에틸 에테르 300ml를 첨가하여 희석시켰다. 이어서, 반응 용기의 온도를 -78℃로 낮춘 후, 트리클로로실란 127.66mmol(17.29g)을 서서히 가한 다음, 반응온도를 서서히 상온까지 승온시켰다. 이후 상온에서 20시간 동안 반응을 진행시키고, 0.1Torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 여기에 펜탄 100ml을 가하고, 1시간 동안 교반한 후, 셀라이트(celite)를 통해 여과하여 여액을 얻고, 다시 이 여액으로부터 0.1Torr 정도의 감압하에서 펜탄을 제거하여, 하기의 구조를 갖는 액상 화합물을 수득하였다:

<73>



<74> 상기 액상 화합물 11.28 mmol(10.0g)을 테트라하이드로퓨란 500ml로 희석시키고, 트리에틸아민 136.71 mmol(13.83g)을 첨가하였다. 이어서, 반응온도를 -78°C 로 낮추고, 메틸알코올 136.71 mmol(4.38g)을 서서히 가한 후, 반응온도를 서서히 상온까지 승온시켰다. 상온에서 16시간 동안 반응을 진행시킨 후, 셀라이트를 통해 여과하고, 그 여액으로부터 0.1 Torr 정도의 감압 하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 여기에 펜탄 100ml을 가하고, 1시간 동안 교반한 후, 셀라이트를 통해 여과하여 무색의 맑은 여액을 얻고, 다시 이 여액으로부터 0.1Torr 정도의 감압 하에서 펜탄을 제거하여, 하기의 구조를 갖는 환형 실록산계 화합물을 수득하였다:

<75>



<76> 상기 환형 실록산계 화합물을 CDCl_3 에 용해시켜 NMR 측정한 결과는 다음과 같다:

<77> $^1\text{H-NMR}(300\text{MHz})$: δ 0.09(s, 12H, 4- CH_3), 0.52~0.64(m, 16H, 4- CH_2CH_2 -), 3.58(s, 36H, 4- $[\text{OCH}_3]_3$)

<78> 실시예 1: 실록산계 수지 (A)~(C)의 합성

<79> 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 단위체 (a)로서 상기 제조예 1-1에서 합성된 환형 실록산계 화합물, 단위체 (b)로서 메틸트리메톡시실란(MTMS), 및 단위체 (c)로서 3,3,3-트리플루오로프로필 트리메톡시 실란을 각각 정량한 후, 테트라하이드로퓨란 50ml로 희석시켜 플라스크에 투입하고, 플라스크의 내부 온도를 -78°C 까지 내렸다. -78°C 에서 20.16ml의 탈이온수와 10^{-7}M 의 염산 용액 4.03ml을 서서히 첨가한 후, 온도를 70°C 로 서서히 승온시켰다. 이후 70°C 에서 반응을 24시간 동안 진행시켰다. 반응용액을 분별깔대기에 옮긴 후, 디에틸에테르 150ml를 첨가하고, 물 30ml로 3회 세척한 다음, 감압 하에서 휘발성 물질을 제거하여 흰색 분말 형태의 중합체를 수득하였다. 상기 중합체를 소량의 아세톤에 용해시키고, 이 용액을 기공의 지름이 $0.2\mu\text{m}$ 인 실린지 필터로 여과하여 미세한 분말 및 기타 이물질을 제거하고 맑은 여액 부분만을 취한 후, 탈이온수를 서서히 가하였다. 이때 생성된 흰색 분말과 용액 부분(아세톤과 물의 혼합용액)을 분리한 후, 온도를 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내로 유지하면서 0.1 Torr의 감압 하에서 상기 흰색 분말을 건조시켜, 분별된 실록산계 수지를 수득하였다. 각각의 수지 합성에 사용된 단위체, 촉매, 탈이온수 및 수득한 실록산계 수지의 양은 하기 표 1과 같다.

<80> 【표 1】

수지	단위체(g)			HCl (mmol)	H ₂ O (mol)	수지 수득량 (g)
	단위체 (a)	단위체 (b)	단위체 (c)			
(A)	8	11.77	2.1	4.03×10^{-4}	1.12	6.8
(B)	8	11.77	4.2	4.32×10^{-4}	1.21	7.6
(C)	8	11.77	6.3	4.61×10^{-4}	1.28	9.4

<81> 실시예 2: 실록산계 수지 (D)~(F)의 합성

<82> 단위체 (c)로서 시아노에틸트리메톡시실란을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 실록산계 수지를 합성하였다. 각각의 수지 합성에 사용된 단위체, 촉매, 탈이온수 및 수득한 실록산계 수지의 양은 하기 표 2와 같다.

<83> 【표 2】

수지	단위체(g)			HCl (mmol)	H ₂ O (mol)	수지 수득량 (g)
	단위체 (a)	단위체 (b)	단위체 (c)			
(D)	8	11.77	1.68	4.03×10^{-4}	1.12	6.0
(E)	8	11.77	3.36	4.03×10^{-4}	1.21	6.9
(F)	8	11.77	5.04	4.03×10^{-4}	1.28	8.4

<84> 실시예 3: 실록산계 수지 (G)~(I)의 합성

<85> 단위체 (c)로서 펜에틸트리메톡시실란을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 실록산계 수지를 합성하였다. 각각의 수지 합성에 사용된 단위체, 촉매, 탈이온수 및 수득한 실록산계 수지의 양은 하기 표 3과 같다.

<86> 【표 3】

수지	단위체(g)			HCl (mmol)	H ₂ O (mol)	수지 수득량 (g)
	단위체 (a)	단위체 (b)	단위체 (c)			
(G)	8	11.77	2.17	4.03×10^{-4}	1.12	5.5
(H)	8	11.77	4.34	4.03×10^{-4}	1.21	6.4
(I)	8	11.77	6.51	4.03×10^{-4}	1.28	8.0

<87> 실시예 4: 수지 박막의 두께 및 굴절을 측정

<88> 상기 실시예 1~3으로 부터 수득한 실록산계 수지 A, D 및 G와 포로젠인 헵타키스(2,3,6-트리-오-메틸)-베타-사이클로텍스트린을 각각 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트에 용해시켜 25 중량% 용액을 제조한 후, 이로부터 수득한 각 수지 용액과 포로젠 용액을 하기 표 4에 기재된 부피비로 혼합한 후, 그 혼합용액을 3000 rpm의 속도로 30 초간 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅(spin-coating)하였다. 코팅된 기판을 질소 분위기의 핫플레이트(hot plate) 상에서 100℃에서 1 분, 250℃에서 1 분간 순차적으로 소프트 베이킹(soft baking)을 실시하여 유기용매를 충분히 제거하였다. 이어서, 진공 분위기에서 승온 속도를 3℃/min으로 하여 420℃까지 승온시킨 후, 420℃에서 1 시간 동안 소성시켜 테스트 시편을 제작하였다. 완성된 테스트 시편 각각에 대해서, 일립소미터(Ellipsometer)를 이용하여 기판 상에 형성된 박막의 두께 및 굴절율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 실시예 5에서 측정된 유전율과 함께 하기 표 4에 명시하였다.

<89> 실시예 5: 수지 박막의 유전율 측정

<90> 수지 박막을 기판 상에 도포하기 이전에, 우선 보론(boron)으로 도핑 (doping)된 P-타입의 실리콘 웨이퍼 상에 실리콘 열 산화막을 3000Å의 두께로 도포한 후, 금속 증발기(Metal evaporator)로 100Å 두께의 티타늄 박막 및 2000Å 두께의 알루미늄 박막을 순차적으로 증착한 다음, 상기 실시예 4에서와 동일한 방식으로 수지 박막을 코팅하였다. 이후에 전극지름이 1mm로 설계된 하드마스크 (hard mask)를 이용하여 1mm의 지름을 가지는 원형의 알루미늄 박막을 2000Å 두께로 증착하여 MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조의 유전율 측정용 박막을 완성하였다. 이러한 박막을 프로브 스테이션(Micromanipulator 6200 probe station)이 장착된 PRECISION LCR METER(HP4284A)를 이용하여 약 10kHz, 100kHz 및 1MHz의 주파수에서 각각 정전

용량(Capacitance)을 측정하였다. 박막의 두께를 일립소미터로 측정한 후, 하기 수학적 1에 대입하여 유전율을 계산하여 그 결과를 하기 표 4에 명시하였다.

<91> 【수학적 1】 $k = (C \times A) / (\epsilon_o \times d)$

<92> [주] k : 유전율(Dielectric ratio)

<93> C : 정전용량(Capacitance)

<94> ϵ_o : 진공의 유전상수(Dielectric constant)

<95> d : 저유전 박막의 두께

<96> A : 전극의 접촉 단면적

<97> 【표 4】

수지	수지 용액:포로젠 용액(v/v)	두께(A)	굴절율	유전율(k)
(A)	100:0	5185	1.38	2.75
	90:10	5288	1.375	2.69
	80:20	4414	1.37	2.22
	70:30	4347	1.35	2.26
(D)	100:0	5100	1.37	2.70
	90:10	4920	1.36	2.65
	80:20	4620	1.35	2.40
	70:30	4374	1.33	2.01
(G)	100:0	5255	1.37	2.75
	90:10	4800	1.355	2.59
	70:30	4400	1.33	2.10

<98> 실시예 6: 수지 박막의 기계적 물성(경도 및 탄성 모듈러스) 측정

<99> 본 발명의 수지 박막의 기계적 물성을 파악하기 위해서, 상기 실시예 4에서와 동일한 방식으로 제조된 각 시편에 대하여 MTS사의 나노인덴터(Nanoindenter)

II를 이용하여 수지 박막의 경도(hardness)와 탄성 모듈러스(elastic modulus)를 측정하였다. 신뢰성 있는 데이터를 수집하기 위해 각 시편 당 4 군데를 압입(indent)하였으며, 압입 개시 후 압입 깊이가 박막 전체 두께의 10%가 되었을 때의 박막의 경도와 모듈러스의 평균값을 취하여, 이를 하기 표 5에 명시하였다. 하기 표 5에서 박막의 두께는 프리즘 커플러를 이용하여 측정된 값이다.

<100> 【표 5】

수지	수지 용액:포로젠 용액(v/v)	누계(A)	경도(GPa)	탄성 모듈러스(GPa)
(A)	100:0	10012	0.69	5.05
	90:10	10002	0.69	4.46
	80:20	9991	0.45	3.22
	70:30	9340	0.38	2.40
(D)	100:0	5100	0.70	5.05
	90:10	4920	0.59	4.32
	80:20	4620	0.45	3.41
	70:30	4374	0.40	2.50
(G)	100:0	5255	0.68	5.10
	90:10	4800	0.60	4.61
	70:30	4400	0.35	2.65

【발명의 효과】

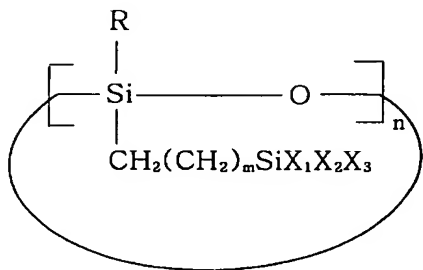
<101> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 실록산계 수지를 이용하면 기계적 물성이 우수한 저유전율의 절연막을 용이하게 형성할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

단위체 (a)로서 하기 화학식 1의 구조를 갖는 환형 실록산 화합물, 단위체 (b)로서 하기 화학식 2의 구조를 갖는 실란 화합물, 및 단위체 (c)로서 하기 화학식 3의 구조를 갖는 실란 화합물을 유기용매 중에서 촉매와 물의 존재 하에 가수분해 및 축중합시켜 제조된 실록산계 수지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

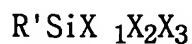
R은 수소 원자, C₁₋₃의 알킬기, C₃₋₁₀의 환형알킬기, 또는 C₆₋₁₅의 아릴기이고;

X₁, X₂ 및 X₃는 각각 독립적으로 수소 원자, C₁₋₃의 알킬기, C₁₋₁₀의 알콕시기, 또는 할로젠기로서, 이들 중 적어도 하나는 C₁₋₁₀의 알콕시기, 또는 할로젠기이며;

m은 1~10의 정수이고;

n은 3~8의 정수이며;

[화학식 2]

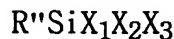


상기 화학식 2에서,

R' 은 수소 원자, C₁₋₃의 알킬기, C₃₋₁₀의 환형알킬기, 또는 C₆₋₁₅의 아릴기이고;

X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀의 알콕시기, 또는 할로젠기이며;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R''은 C₁₋₃의 불소-, 페닐- 또는 시아노기-함유 알킬기 또는 아릴기이고;

X₁, X₂ 및 X₃은 각각 독립적으로 C₁₋₁₀의 알콕시기, 또는 할로젠기이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 단위체 (c)가 3,3,3-트리플루오로프로필 트리메톡시 실란, 펜에틸트리메톡시 실란, 및 시아노에틸트리메톡시실란으로 구성된 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 실록산계 수지.

【청구항 3】

제 1항의 실록산계 수지를 유기용매에 용해시켜 제조된 수지 용액을 실리콘 기판 위에 코팅한 후, 열경화시키는 단계를 포함하는 반도체 층간 절연막의 형성방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 수지 용액을 포로젠 용액과 혼합하여 기판 위에 코팅하는 것을 특징으로 하는 방법.